

141. Kinetik und stereochemischer Verlauf der thermischen Umlagerung der vier stereoisomeren Propenyl-(but-2'-enyl)-äther

von Piero Vittorelli¹⁾, Hans-Jürgen Hansen^{*)} und Hans Schmid

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, 8001 Zürich

^{*)} Institut de chimie organique de l'Université de Fribourg, Pérolles, 1700 Fribourg

(8. IV. 75)

Summary. The gas-phase rearrangement of (1*Z*,2'*E*)-, (1*Z*,2'*Z*)-, (1*E*,2'*E*)-, and (1*E*,2'*Z*)-propenyl but-2'-enyl ether ((*Z*,*E*)-, (*Z*,*Z*)-, (*E*,*E*)-, and (*E*,*Z*)-**1**) into *erythro*- and *threo*-2,3-dimethyl-pent-4-en-al (*erythro*- and *threo*-**2**) was investigated over a temperature range from 142,5° to 190,0° at 20–35 Torr (for kinetic data and activation parameters see table 2). All four stereoisomeric ethers **1** rearrange preferentially via a chair-like transition state **C** into the aldehydes **2** ($\Delta\Delta G^\ddagger$ (160°) = 2,5–2,7 kcal/mol for **B** – **C** (**B** = boat-like transition state). The relative rates (k_{rel}) for (*Z*,*Z*)-**1**, (*Z*,*E*)-**1**, (*E*,*Z*)-**1**, and (*E*,*E*)-**1** at 160° are 1,0, 2,9, 4,3, and 9,0 respectively (see table 5). Taking into account the relative enthalpies of the ethers **1** and the steric interaction in the **C** transition state of the ethers **1** (see table 6), k_{rel} values can be estimated. They are in good agreement with those observed (see table 5).

1. Einleitung. – Vor einiger Zeit berichteten wir in einer vorläufigen Mitteilung [1] (vgl. auch [2] [3]) über die thermische [3*s*,3*s*]-sigmatropische Umlagerung von (1*Z*,2'*E*)-, (1*Z*,2'*Z*)- und (1*E*,2'*E*)-Propenyl-(but-2'-enyl)-äther ((*Z*,*E*)-, (*Z*,*Z*)- bzw. (*E*,*E*)-**1**) in Heptanlösung bei 142,5° (vgl. *Schema 1*). Aus (*Z*,*E*)-**1** wurden dabei 97 ± 1% *erythro*-2,3-Dimethyl-pent-4-en-al (*erythro*-**2**) und 3 ± 1% *threo*-2,3-Dimethyl-pent-4-en-al (*threo*-**2**) erhalten. Die beiden anderen stereoisomeren Äther, (*Z*,*Z*)-**1** und (*E*,*E*)-**1**, ergaben in beiden Fällen 2,2 ± 0,4% *erythro*-**2** und 97,8 ± 0,4% *threo*-**2**. Alle drei Äther lagerten sich also bevorzugt über einen sesselartigen Übergangszustand (**C**) in *erythro*- bzw. *threo*-**2** um (vgl. Abschnitt 2).

In der Zwischenzeit gelang uns die Herstellung des letzten, noch fehlenden stereoisomeren Äthers, nämlich des (1*E*,2'*Z*)-Propenyl-(but-2'-enyl)-äthers ((*E*,*Z*)-**1**). Im folgenden beschreiben wir unsere früheren Versuche vollständig und zusätzlich die Kinetik der Gasphase-Umlagerungen der vier stereoisomeren Äther **1**.

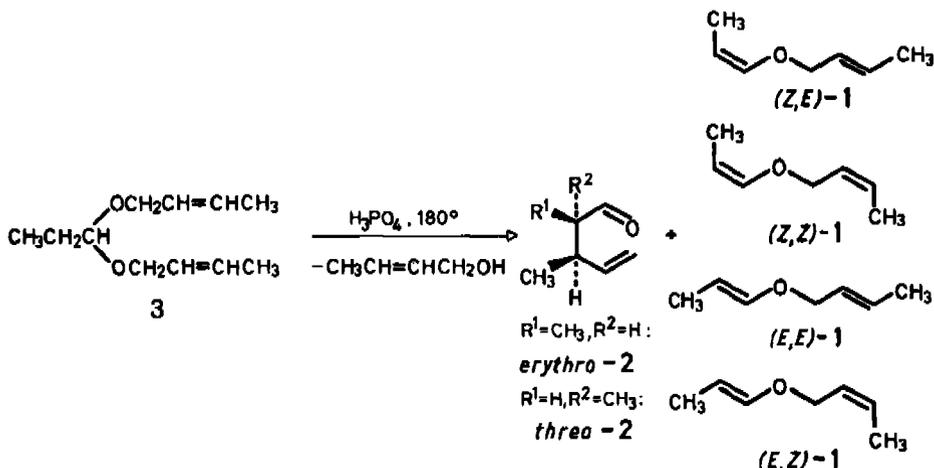
2. Herstellung und präparative Umlagerung der Propenyl-(but-2'-enyl)-äther (1). – Nach *Brannock* [4] (vgl. auch [5]) wird aus Diallylacetalen aliphatischer Aldehyde beim Destillieren (~ 150°) in Gegenwart katalytischer Mengen 85proz. Phosphorsäure eine Molekel Allylkohol abgespalten. Aus Acetaldehyd-diallylacetal erhält man dabei in 48% Ausbeute Vinyl-allyläther, aus α -alkylieren Acetalen Gemische aus den entsprechenden Vinyl-allyläthern und ihren *Claisen*-Umlagerungsprodukten, den α -allylierten Aldehyden, aus α,α -dialkylierten Acetalen hingegen ausschliesslich die Umlagerungsprodukte der primär gebildeten Vinyläther. Entsprechend haben wir beim Erhitzen von Propionaldehyd-di(but-2'-enyl)acetal (**3**)²⁾ mit katalytischen Mengen 85proz. Phosphorsäure auf 180° und raschem Destillieren in 60% Aus-

¹⁾ Diplomarbeit und Teil der Dissertation von P. Vittorelli, Universität Zürich 1968 und 1975.

²⁾ Das Acetal wurde aus einem But-2-en-ol bereitet, das zu etwa 80% aus dem (*E*)- und zu 20% aus dem (*Z*)-Isomeren bestand. Bei dem Acetal **3** handelte es sich also vermutlich um ein Gemisch der drei möglichen geometrischen Isomeren.

beute ein Gemisch erhalten, das zu ca. 40% aus den stereoisomeren Propenyläthern 1 und zu 60% aus *erythro*- und *threo*-2 bestand (Schema 1). Im Propenyläthergemisch betrug das Verhältnis (Äther geordnet nach steigender gas-chromatographischer Retentionszeit) (*Z,E*)-1: (*Z,Z*)-1: (*E,E*)-1: (*E,Z*)-1 etwa 58:20:15:8; *erythro*- und *threo*-2 lagen im Verhältnis 1:1 vor.

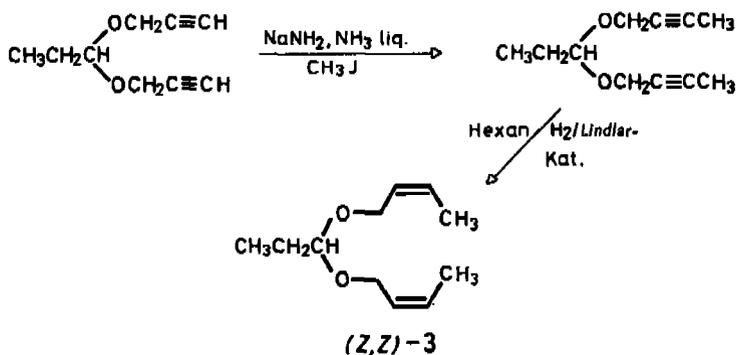
Schema 1



Aus stereochemisch einheitlichem (*Z,Z*)-Propionaldehyd-di(but-2'-enyl)acetal ((*Z,Z*)-3), das auf dem in Schema 2 angegebenen Weg synthetisiert worden war, erhielt man bei der durch Phosphorsäure katalysierten Zersetzung bei 180° in 60% Ausbeute ein Gemisch, das sich zu 50% aus einem Gemisch von (*Z,Z*)-1 und (*E,Z*)-1 (Verhältnis 88:12) und zu 48% aus einem Gemisch von *erythro*- und *threo*-2 (Verhältnis 9:11) zusammensetzte. Unter den Reaktionsbedingungen von Brannock [4] wird also die stereochemische Integrität der Butenylgruppe gewahrt.

Schliesslich wurden die vier stereoisomeren Äther 1 auf unabhängigem Wege auch durch Vinylierung von stereochemisch einheitlichem (*E*)- bzw. (*Z*)-But-2-en-ol mit einem (*Z*), (*E*)-Gemisch (Verhältnis 1,7:1) von Propenyläthyläther in Gegenwart von Quecksilber(II)-acetat nach Watanabe & Conlon [6] hergestellt. Aus (*E*)-But-2-en-ol erhielt man dabei in 10% Ausbeute ein Gemisch aus (*Z,E*)-1 und (*E,E*)-1 im Verhält-

Schema 2

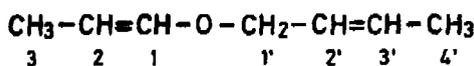


nis 1,4:1 (in reproduzierbarer Weise). (*Z*)-But-2-en-ol lieferte ebenfalls in 10% Ausbeute ein Gemisch von (*Z,Z*)-1 und (*E,Z*)-1 im Verhältnis 1,3:1. Da bekannt ist, dass sich (*E*),(*Z*)-isomere Vinyläther mit Quecksilber(II)-acetat äquilibrieren lassen [7], erfolgte die Transvinylierung wahrscheinlich unter thermodynamischer Kontrolle, zumal sie bei höherer Temperatur und längeren Reaktionszeiten ausgeführt wurde als die unter [7] beschriebenen Äquilibrierungsexperimente.

Die nach den angegebenen Methoden hergestellten Propenyläthergemische 1 wurden durch wiederholte präparative Gas-Chromatographie weitgehend aufgetrennt (vgl. exper. Teil). Im Falle der Reaktionsgemische aus den Acetalpyrolysen wurden vor der Auftrennung der Äther die Aldehyde *erythro*- und *threo*-2 durch präparative Gas-Chromatographie entfernt.

Die NMR.-spektroskopischen Daten der vier stereoisomeren Äther 1 sind in Tab. 1 zusammengestellt. Wie man sieht, lässt sich aufgrund dieser Werte eine eindeutige Strukturzuordnung sowohl in bezug auf den Propenylteil ($J(1,2) = 12,5$ Hz für die (*E*)-Konfiguration und 6,2 Hz für die (*Z*)-Konfiguration) als auch in bezug auf den Butenylteil ($J(2',3') = 15$ bzw. 11 Hz für die (*E*)- bzw. (*Z*)-Konfiguration) treffen (vgl. [8] und dort zitierte Literatur). Die IR.-Spektren (Film) der Äther 1 sind in Fig. 1 wiedergegeben. Sie bestätigen die NMR.-spektroskopisch getroffenen Strukturzuordnungen. Auffällig ist, dass bei (*Z,E*)-1 und (*Z,Z*)-1 die Banden der C,C-Streckschwingungen des Butenylteiles ((*E*)- bzw. (*Z*)-Konfiguration) und des (*Z*)-Propenylteiles bei 1670 cm^{-1} zusammenfallen, während sie bei den beiden anderen Äthern, (*E,E*)-1 und (*E,Z*)-1, als zwei Banden bei 1660 und 1680 cm^{-1} auftreten. Bei (*Z,E*)-1 erkennt man die Bande der 'out-of-plane'-Schwingung der H-Atome des (*E*)-Butenylteiles bei 967 cm^{-1} und des (*Z*)-Propenylteiles bei 724 cm^{-1} . Bei (*Z,Z*)-1 fehlt erwartungsgemäss die Bande bei 967 cm^{-1} , während die Bande der 'out-of-plane'-Schwingung des (*Z*)-Propenylteiles bei 724 cm^{-1} gut zu erkennen ist. Interessant ist das IR.-Spektrum von (*E,E*)-1. Hier findet man die 'trans'-Bande des Butenylteiles bei 967 cm^{-1} . Neu ist die Doppelbande bei 920 und 930 cm^{-1} , die der 'out-of-plane'-Schwingung der H-Atome der (*E*)-Propenylgruppe zugeschrieben werden kann. Diese Bande erscheint wie zu erwarten im Vergleich zur entsprechenden Bande des Butenylteiles bei kleineren Wellenzahlen, da der Sauerstoff hier in Konjugation zur Doppelbindung steht (vgl. [9]). Entsprechend fehlt im Äther (*E,Z*)-1 die Bande bei 967 cm^{-1} , während die Doppelbande bei 920 und 930 cm^{-1} vorhanden ist. Für den (*Z*)-Butenylteil lässt sich keine Bande im Bereich von 700 cm^{-1} ausmachen.

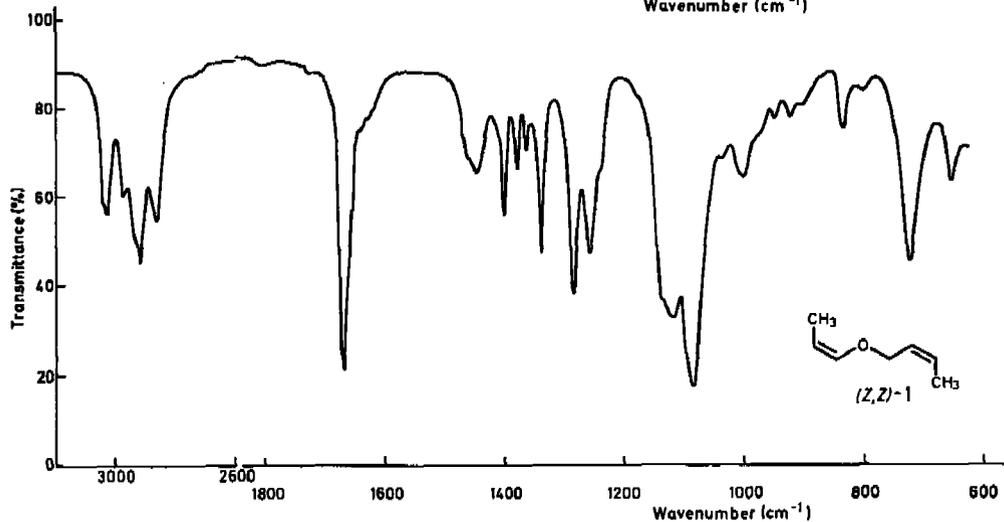
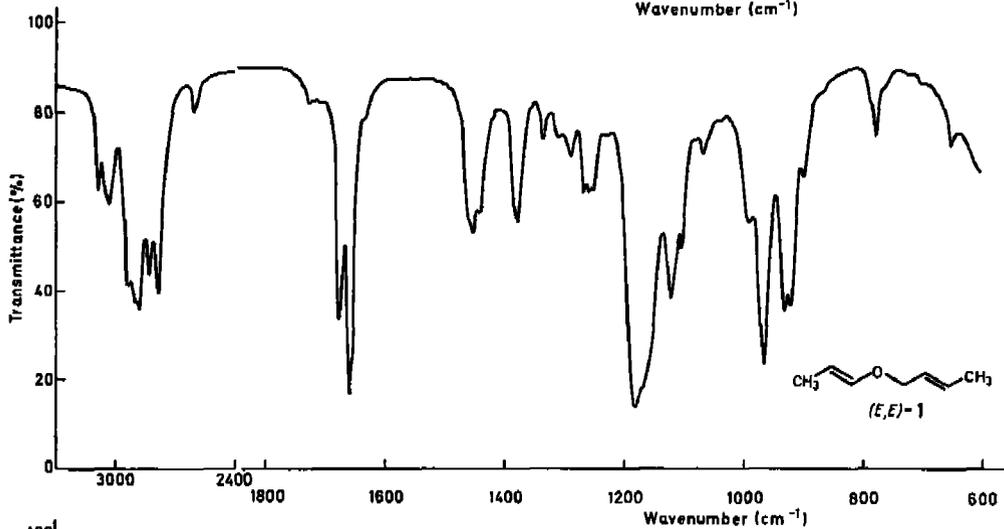
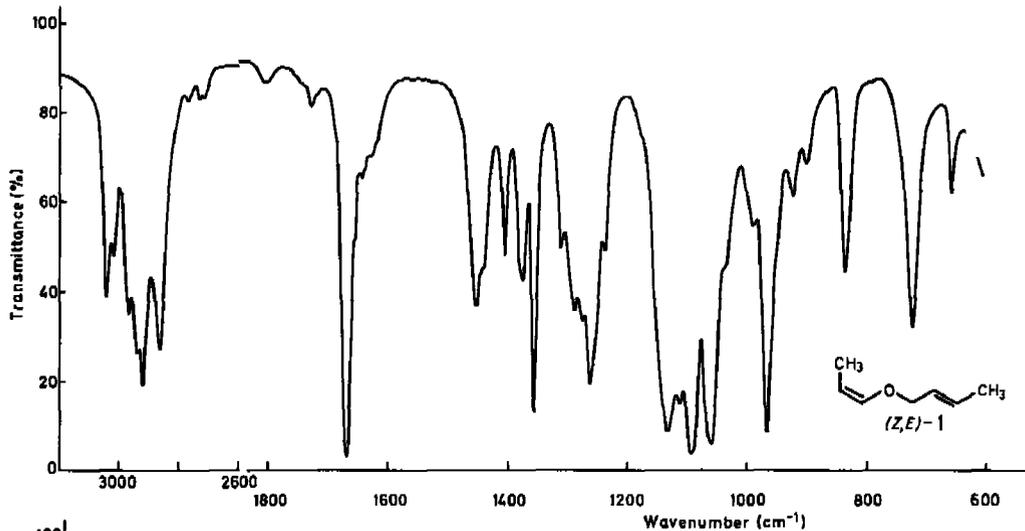
Tabelle 1. Chemische Verschiebungen und Kopplungen bei den stereoisomeren Propenyl-(but-2'-enyl)-äthern (1) (100-MHz-NMR.-Spektren in CCl_3F)



Äther	Chemische Verschiebung (ppm) ^{a)} von H an C						
	(1)	(2)	(3)	(1')	(2')- und (3')-Bereich	(4')	
(<i>Z,E</i>)-1	5,82	4,25	1,52	4,09	5,36 – 5,83	1,69	
(<i>Z,Z</i>)-1	5,83	4,27	1,52	4,23	5,36 – 5,77	1,66	
(<i>E,E</i>)-1	6,11	4,64	1,51	4,00	5,34 – 5,86	1,69	
(<i>E,Z</i>)-1	6,14	4,65	1,53	4,15	5,34 – 5,75	1,66	

Äther	Kopplungskonstanten in Hz							
	$J(1,2)$	$J(1,3)$	$J(2,3)$	$J(1',4')$	$J(2',4')$	$J(3',4')$	$J(1',3')$	$J(2',3')$
(<i>Z,E</i>)-1	6,2	1,7	6,8	1,2	1,0	5,8	0,8	15,0
(<i>Z,Z</i>)-1	6,2	1,7	6,8	1,0	0,9	6,0	0,7	11,0
(<i>E,E</i>)-1	12,5	1,6	6,7	1,3	1,0	5,7	1,2	15,0
(<i>E,Z</i>)-1	12,5	1,7	6,8	1,0	0,9	6,0	1,2	11,0

^{a)} Bezogen auf Tetramethylsilan als interner Standard - = 0.



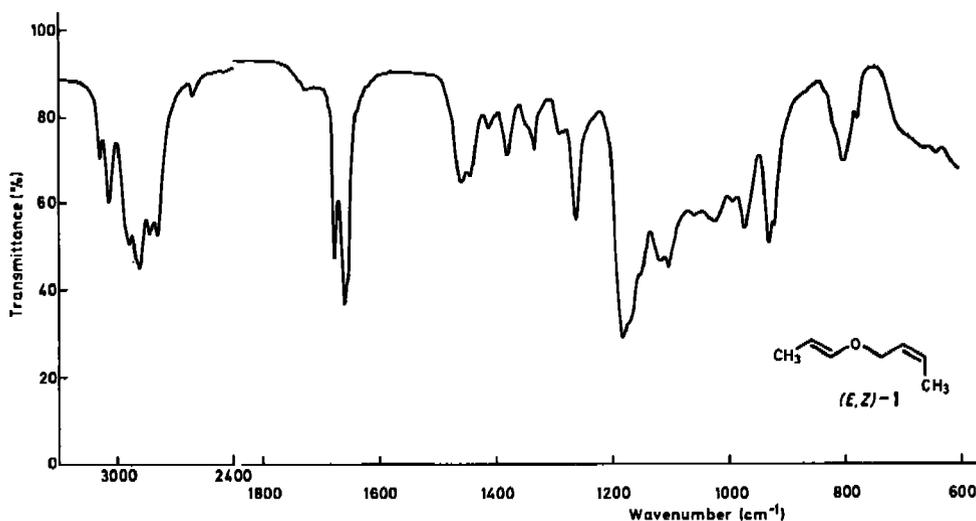
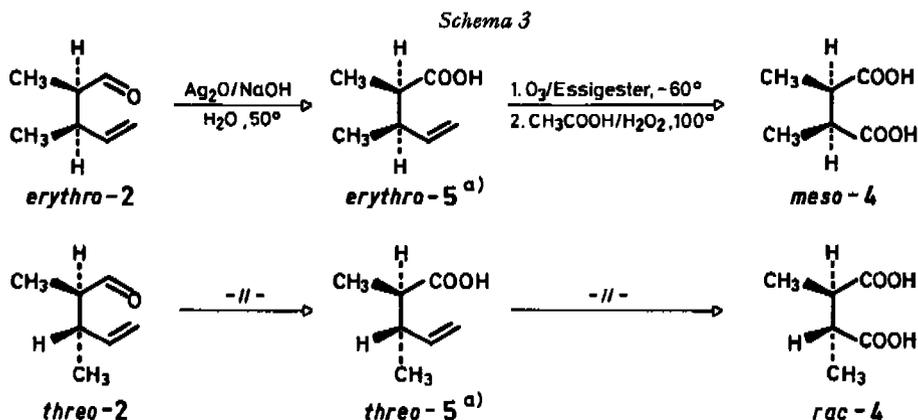


Fig. 1. IR.-Spektren (Film) der vier stereoisomeren Propenyl-(but-2'-enyl)-äther (1)

Auch die diastereoisomeren Aldehyde *erythro*- und *threo*-2 wurden durch präparative Gas-Chromatographie aufgetrennt. Der Aldehyd *erythro*-2 (Reinheit 92%) zeigte an den verwendeten Glaskapillarkolonnen nach Grob [10] im Vergleich zu *threo*-2 stets die kleinere Retentionszeit. Seine Struktur ergab sich eindeutig durch den oxydativen Abbau zu *meso*-2,3-Dimethylbernsteinsäure (*meso*-4; Schema 3). Entsprechend führte der Abbau von *threo*-2 (Reinheit 94%) zu *rac*-2,3-Dimethylbernsteinsäure (*rac*-4).



a) Die Zwischenprodukte *erythro*- und *threo*-5 wurden als solche nicht charakterisiert, wohl aber ein Gemisch aus *erythro*- und *threo*-5, das bei der Oxydation eines 1:1-Gemisches von *erythro*- und *threo*-2 resultierte (s. exper. Teil).

3. Resultate der thermischen Umlagerungen. – Die Kinetik der [3s, 3s]-sigmatropischen Umlagerung der Äther 1 wurde in der Gasphase bestimmt, um einer möglichen Enolisierung der gebildeten 2,3-Dimethyl-pent-4-en-ale, die eine Epimerisierung bewirken würde, vorzubeugen.

Die Umlagerungen wurden in einem konditionierten Pyrexgefäß bei 20–35 Torr im Temperaturbereich von 142,5 bis 190,0° ausgeführt. Das Pyrexgefäß war mit Hilfe

eines geheizten Gasprobenventils aus Teflon direkt mit einer Glaskapillarkolonne eines Gas-Chromatographen verbunden. Als gas-chromatographischer Standard diente Toluol. Die Apparatur und ihre Arbeitsweise ist im exper. Teil näher beschrieben (vgl. Fig. 2).

Die Ergebnisse der Umlagerungen sind in Tab. 2 wiedergegeben (vgl. Fig. 3, exper. Teil). Bei Vergrößerung der Innenoberfläche des Pyrex-Reaktionsgefäßes um das Sechsfache durch Zugabe von Pyrex-Glaskugeln erfuhr die spezifische Geschwin-

Tabelle 2. Spezifische Geschwindigkeiten (k) und Aktivierungsparameter der thermischen Umlagerung der Propenyl-butenyl-äther 1^{a)}

Temperatur (°C) (°K)	(Z,E)-1 $k \cdot 10^4(\text{s}^{-1})$	(Z,Z)-1 $k \cdot 10^4(\text{s}^{-1})$	(E,E)-1 $k \cdot 10^4(\text{s}^{-1})$	(E,Z)-1 $k \cdot 10^4(\text{s}^{-1})$
142,5 (415,7)	–	–	2,65 ± 0,12	–
145,0 (481,2)	0,856 ± 0,03	–	2,95 ± 0,14	1,24 ± 0,09
147,5 (420,7)	1,05 ± 0,02	–	3,53 ± 0,24	–
150,0 (423,2)	1,33 ± 0,02	–	3,96 ± 0,47	1,98 ± 0,09
152,5 (425,7)	1,62 ± 0,02	–	–	2,28 ± 0,09
155,0 (428,2)	1,94 ± 0,05	–	6,38 ± 0,51	–
157,5 (430,7)	2,37 ± 0,04	–	7,94 ± 0,60	3,44 ± 0,22
160,0 (433,2)	2,85 ± 0,04	0,967 ± 0,02	8,74 ± 0,82	4,17 ± 0,22
162,5 (435,7)	–	–	–	4,79 ± 0,39
165,0 (438,2)	4,12 ± 0,12	1,32 ± 0,02	–	5,78 ± 0,34
170,0 (443,2)	–	1,98 ± 0,24	–	8,88 ± 1,70
175,0 (448,2)	–	2,73 ± 0,10	–	–
180,0 (453,2)	–	4,00 ± 0,11	–	–
185,0 (458,2)	–	5,61 ± 0,08	–	–
190,0 (463,2)	–	7,79 ± 0,14	–	–
$E_a(\text{kcal/mol})$	28,6 ± 0,7	28,1 ± 0,9	26,5 ± 3,7	28,6 ± 1,0
$\Delta H_{438,2}^\ddagger(\text{kcal/mol})$	27,7 ± 0,7	27,2 ± 0,9	25,6 ± 3,7	27,8 ± 1,0
$\Delta S_{438,2}^\ddagger(\text{cal/grd} \cdot \text{mol})$	– 11,6	– 14,9	– 14,0	– 10,6

a) Fehlergrenzen beziehen sich auf 5% Irrtumswahrscheinlichkeit.

digkeit der Umlagerung von (Z,E)-1 im Temperaturbereich von 155–165° keine signifikante Änderung (vgl. Fig. 4, exper. Teil). In Tab. 3 sind die spezifischen Geschwindigkeiten der Äther 1 in der Gasphase und in Heptanlösung, bezogen auf 142,5°, wiedergegeben. Das Verhältnis der relativen Geschwindigkeitskonstanten bleibt bei 160° praktisch unverändert. Die Beobachtung, dass die Umlagerung in Heptanlösung etwa doppelt so rasch verläuft wie in der Gasphase, stimmt mit Erfahrungen von Frey & Montague [11] bei der Umlagerung von Vinyl- α -methylallyl-äther überein.

Tabelle 3. Spezifische Geschwindigkeiten der thermischen Umlagerung der Propenyl-butenyl-äther 1 bei 142,5° in Heptanlösung und in der Gasphase

Äther	Heptanlösung		Gasphase		
	$k \cdot 10^4(\text{s}^{-1})$	k_{rel}	$k \cdot 10^4(\text{s}^{-1})$	k_{rel}	$k_{\text{rel}}(160^\circ)$
(E,E)-1	4,75	9,1	2,65	10,6	9,0
(E,Z)-1	–	–	1,12 ^{a)}	4,5	4,3
(Z,E)-1	1,51	2,9	0,71 ^{a)}	2,8	2,9
(Z,Z)-1	0,52	1,0	0,25 ^{a)}	1,0	1,0

a) Aus den Aktivierungsparametern berechnet.

In Tab. 4 sind die Anteile an *erythro*- und *threo*-2, die nach der vollständigen Umlagerung der Äther **1** in der Gasphase vorhanden waren, aufgeführt. In den angegebenen Temperaturbereichen konnten keine signifikanten Differenzen festgestellt werden. Eine Diskussion dieser Werte wird im folgenden Abschnitt 4 gegeben.

Tabelle 4. Anteile von *erythro*- und *threo*-2,3-Dimethyl-pent-4-en-al (*erythro*- und *threo*-2) bei der Gasphase-Umlagerung der Propenyl-butenyl-äther **1**

Äther	Temperaturbereich (°)	<i>erythro</i> -2 (%)		<i>threo</i> -2 (%)	
		gefunden	korrigiert ^{a)}	gefunden	korrigiert ^{a)}
(<i>Z</i> , <i>E</i>)-1	145,0–165,0	94,7	95,5	5,3	4,5
(<i>Z</i> , <i>Z</i>)-1	160,0–190,0	6,5	5,3	93,5	94,7
(<i>E</i> , <i>E</i>)-1	142,5–160,0	5,0	4,1	95,0	95,9
(<i>E</i> , <i>Z</i>)-1	145,0–170,0	94,1	95,4	5,9	4,6

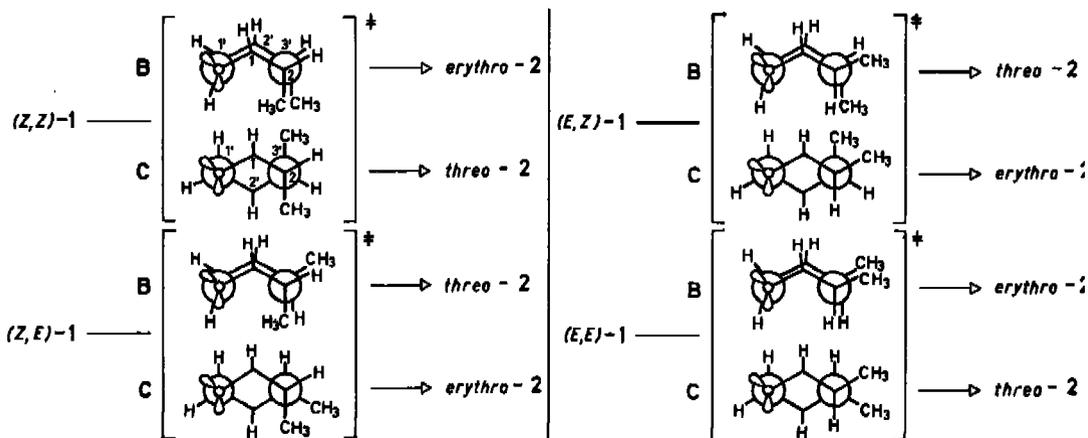
^{a)} Bei den korrigierten Werten ist die Reinheit der eingesetzten Äther **1** (vgl. exper. Teil) berücksichtigt; es sind stets Mittelwerte der Einzelbestimmungen angegeben.

4. Diskussion. – Für die *Claisen*-Umlagerung offener, beweglicher Vinyl-allyl-äther spielen nur sesselartige (**C**) und wannenartige (**B**) Übergangszustände eine Rolle (vgl. [3] und dort zitierte Literatur). Die für die Umlagerung der Propenyl-butenyl-äther (**1**) sich ergebenden Übergangszustände sind in *Schema 4* vereinfacht in Form von *Newman*-Projektionen entlang der zu spaltenden O, C(1')-Bindung und der neu zu bildenden C(2), C(3')-Bindung zusammengestellt. Man ersieht, dass der **C**-Übergangszustand bei (*Z*,*E*)-**1** und (*E*,*Z*)-**1** zu *erythro*-2, und der **B**-Übergangszustand zu *threo*-2 führt. Umgekehrt liefert der **C**-Übergangszustand bei (*E*,*E*)-**1** und (*Z*,*Z*)-**1** den Aldehyd *threo*-2, und der **B**-Übergangszustand *erythro*-2 (vgl. Tab. 5). Bei der thermischen Umlagerung aller vier stereoisomeren Äther **1** ist somit der **C**-Übergangszustand gegenüber dem **B**-Übergangszustand stark bevorzugt; der Unterschied in der Freien Enthalpie (ΔG^\ddagger) beträgt 2,5–2,7 kcal/mol (160°). ΔG^\ddagger zwischen **C**- und **B**-Anordnung des tetrahydropyranoiden Aktivierungskomplexes der *Claisen*-Umlagerung von Vinyl-allyl-äther lässt sich zu 4,0 kcal/mol (ΔG° zwischen **C**- und **B**-Konformation des Tetrahydropyrans) abschätzen [3]. Dieser Wert ist um ca. 2 kcal/mol kleiner als der in analoger Weise abgeschätzte Unterschied der freien Enthalpien von ca. 6 kcal/mol zwischen der **C**- und **B**-Anordnung des Übergangszustandes der *Cope*-Umlagerung von Hexa-1,5-dien (vgl. [3]). Für die thermische Umlagerung eines tetra-deuterierten Hexa-1,5-diens wurde ein ΔG^\ddagger -Wert von 5,8 kcal/mol gefunden [12].

Der für die Umlagerung der Äther **1** ermittelte ΔG^\ddagger -Wert ist um ca. 1 kcal/mol kleiner als der voranstehend genannte Wert für die Umlagerung von Vinyl-allyl-äther. Dies weist darauf hin, dass für die Bevorzugung der **C**-Geometrie gegenüber der **B**-Geometrie des Aktivierungskomplexes in erster Linie sterische Faktoren [2] [3] [12] [13] und nicht sekundäre elektronische Effekte [14] massgebend sind^{a)}.

^{a)} Der geringere ΔG^\ddagger -Wert zwischen **C**- und **B**-Weg bei der Umlagerung von (*Z*,*Z*)-**1** im Vergleich zur Umlagerung von (*E*,*E*)-**1** könnte – wenn signifikant – darauf beruhen, dass im **C**-Übergangszustand von (*Z*,*Z*)-**1**, aber nicht in dem von (*E*,*E*)-**1**, pseudo-1,3-diaxiale Wechselwirkungen vorkommen und sich stärker auswirken als die pseudoaxialen Wechselwirkungen im **B**-Übergangszustand von (*Z*,*Z*)-**1** (vgl. *Schema 4*).

Schema 4



Von Interesse ist eine Diskussion der relativen Umlagerungsgeschwindigkeiten der vier stereoisomeren Propenyl-butenyl-äther **1**. Von diesen reagiert das (*Z,Z*)-Isomere am langsamsten ($k_{rel} = 1,0$; vgl. Tab. 5), während sich das (*E,E*)-Isomere am raschesten umlagert ($k_{rel} = 9,0$). Bei einem Versuch zur Deutung der relativen Umlagerungsgeschwindigkeiten sind neben den Übergangszustands-Anordnungen – allein wichtig sind hier die **C**-Formen – noch die Enthalpicunterschiede der Propenyl-butenyl-äther **1** zu berücksichtigen. Setzt man für eine (*Z*)-Wechselwirkung im But-2'-enyl-Teil 1,0 kcal/mol ein [15] und stellt man in Rechnung, dass (*Z*)-Propenyl- und (*Z*)-(But-1'-enyl)-methyl-äther thermodynamisch stabiler sind als die (*E*)-Formen ($\Delta\Delta G^\circ = -0,53$ kcal/mol bzw. $-0,86$ kcal/mol [16]^a), so ergibt sich die in Tab. 6 dargestellte

Tabelle 5. Übergangszustandsanordnung und relative Geschwindigkeiten (k_{rel}) der thermischen Umlagerung der Propenyl-butenyl-äther **1**

Äther	Übergangszustands-Anordnung ^a)		$\Delta\Delta G^\ddagger$ (160°) ^b) (kcal/mol)	k_{rel} (160°) gefunden	k_{rel} (160°) ^c) berechnet	
	C (%)	B (%)			A	B
(<i>Z,Z</i>)- 1	94,7	5,3	2,5	1,0	1	1
(<i>Z,E</i>)- 1	95,5	4,5	2,6	2,9	2,5	2,5
(<i>E,Z</i>)- 1	95,4	4,6	2,6	4,3	8	5,4
(<i>E,E</i>)- 1	95,9	4,1	2,7	9,0	20	14

^a) **C** = sesselartig, **B** = wannenartig. ^b) $\Delta\Delta G^\ddagger$ für $\Delta G^\ddagger(\mathbf{B}) - \Delta G^\ddagger(\mathbf{C})$. ^c) Vgl. Tab. 6, Fussnote ^a) und Text Fussnote 4).

⁴) Die Gleichgewichtskonstanten wurden durch säurekatalysierte (Benzoessäure) Äquilibriumierung in Dioxanlösung erhalten. Japanische Autoren [7] geben hingegen an, dass nach Äquilibriumierungsexperimenten von Vinyläthern mit Quecksilber(II)-acetat ohne Lösungsmittel die (*E*)-Formen thermodynamisch stabiler sind als die (*Z*)-Formen (Propenyl-methyl-äther, $\Delta\Delta G^\circ = +0,2$ kcal/mol). Der von den finnischen Autoren [16] ermittelte Wert scheint uns zuverlässiger zu sein.

Unter der Voraussetzung, dass die Transvinylierung unter Quecksilber(II)-acetat-Katalyse im System (*E*)- bzw. (*Z*)-But-2-enol/Propenyl-äthyl-äther (vgl. Abschnitt 2) thermodynamischer Kontrolle unterliegt, würden die $\Delta\Delta G^\circ$ -Werte für (*Z,E*)- und (*E,E*)-**1** bzw. (*Z,Z*)- und (*E,Z*)-**1** $-0,2$ kcal/mol betragen (vgl. Tab. 6, Fussnote ^a)).

Tabelle 6. Sterische Wechselwirkungen in den C-Übergangszuständen der Propenyl-butenyl-äther 1 und Enthalpieunterschiede der Äther 1

Äther	$\Delta\Delta G^\circ$ *) (kcal/mol)		C-Übergangszustand ^{b)} pseudo-1,3-diaxiale WW (kcal/mol)	$\Delta\Delta G^\circ$ ⁺ (kcal/mol)		$\Delta\Delta G^\circ$ ⁺ (kcal/mol) bezogen auf (Z,Z)-1	
	A	B		A	B	A	B
(Z,Z)-1	1,0	1,0	CH ₃ /(O, H) 1,3 CH ₃ /(H, H) 1,8	2,1	2,1	0	0
(Z,E)-1	0	0	CH ₃ /(O, H) 1,3	1,3	1,3	-0,8	-0,8
(E,Z)-1	1,5	1,2	CH ₃ /(H, H) 1,8	0,3	0,6	-1,8	-1,5
(E,E)-1	0,5	0,2	keine 0	-0,5	-0,2	-2,6	-2,3

a) A-Reihe: $\Delta G^\circ(Z) - \Delta G^\circ(E) = 1,0$ kcal/mol für die Butenylkette (vgl. [15]) und $-0,5$ kcal/mol für die Propenylkette (vgl. [16]) gesetzt;

B-Reihe: $\Delta G^\circ(Z) - \Delta G^\circ(E) = -0,2$ kcal/mol für die Propenylkette (vgl. Fussnote 4) gesetzt.

b) Eine pseudo-1,3-diaxiale Wechselwirkung (WW) = $0,9$ kcal/mol gesetzt, entsprechend der halben Konformationsenergie einer axialen Methylgruppe im Cyclohexan [17] von $1,8$ kcal/mol. Eine pseudo-1,3-diaxiale CH₃, O-WW = $0,4$ kcal/mol gesetzt, entsprechend der halben Konformationsenergie der axialen Methylgruppe in 5-Methyl-1,3-dioxan von $0,8$ kcal/mol [18].

Reihung der vier Propenyl-butenyl-äther 1. Der energiereichste Äther ist demnach (Z,E)-1 und nicht etwa (E,E)-1. Diese Reihung stimmt nicht mit den beobachteten k_{rel} -Werten überein (Tab. 5), da demnach die energiereichste (E,Z)-Verbindung und nicht, wie beobachtet, die (E,E)-Verbindung sich am raschesten umlagern müsste. Berücksichtigt man aber noch die pseudo-1,3-diaxialen Wechselwirkungen der Methylgruppen in den C-Übergangszuständen, so ändert sich das Bild. Im C-Aktivierungskomplex des (Z,Z)-Isomeren sind die beiden Methylgruppen an C(2) und C(3') pseudoaxial angeordnet, im C-Übergangszustand der (E,Z)- und (Z,E)-Isomeren steht jeweils eine Methylgruppe (an C(3') bzw. an C(2)) und in demjenigen des (E,E)-Isomeren steht keine Methylgruppe pseudoaxial, sondern beide pseudoäquatorial. Die pseudoaxiale Methylgruppe an C(2) tritt in 1,3-diaxiale Wechselwirkung mit dem n -Elektronenpaar des Sauerstoffatoms und dem H-Atom an C(2') (vgl. Schema 4), während die pseudoaxiale Methylgruppe an C(3') 1,3-diaxiale Wechselwirkungen mit den H-Atomen an C(1) und C(1') aufweist. Setzt man eine pseudo-1,3-diaxiale CH₃, H-Wechselwirkung in den Übergangszuständen gleich der halben Konformationsenergie der axialen Methylgruppe im Cyclohexan ($\Delta G^\circ = 1,8$ kcal/mol [17]) und die pseudo-1,3-diaxiale CH₃, O-Wechselwirkung gleich der halben Konformationsenergie der axialen Methylgruppe in 5-Methyl-1,3-dioxan ($\Delta G^\circ = 0,8$ kcal/mol [18]), so ergeben sich die in Tab. 6 aufgeführten Unterschiede der freien Enthalpien in den C-Übergangskomplexen.

Das Zusammenwirken beider Faktoren, verschiedene Grundzustandsenergie der Reaktanden 1 und verschiedene sterische Wechselwirkungen in den C-Übergangszuständen, kann sehr wohl die beobachteten Geschwindigkeitsabstufungen bewirken, wie die in Tab. 5 aus den Differenzwerten der Tab. 6 berechneten relativen Umlagerungsgeschwindigkeiten zeigen. Die Übereinstimmung mit den gefundenen k_{rel} -Werten ist gut, besonders wenn man die von uns beobachteten ΔG° -Werte der Äther 1 berücksichtigt (B-Reihen der Tab. 5 und 6, vgl. auch Fussnote 4)), was nochmals unterstreicht, dass der Übergangszustand der Claisen-Umlagerung in bezug auf sterische Wechselwirkung wie entsprechende Konformationen seines heterocyclischen Ana-

logons, des Tetrahydropyrans, behandelt werden darf (vgl. die in [3] zitierte Literatur). Das Beispiel der Umlagerung der Äther **1** zeigt, dass man heute in der Lage ist, sterische Einflüsse auf die Übergangszustände der *Cope*- und *Claisen*-Umlagerung in offenkettigen Systemen recht zuverlässig vorherzusagen. Sehr gut wird dies durch die Analyse des stereochemischen Verlaufs der *Claisen*-Umlagerung von Keten-O,N-allyl-acetalen belegt [19].

Wir danken Herrn Dr. T. Winkler für die Aufnahme und Hilfe bei der Interpretation der NMR.-Spektren, Herrn Prof. K. Grob für die Beratung und Hilfe bei gas-chromatographischen Problemen, und der mikroanalytischen Abteilung unter der Leitung von Herrn H. Frohofer für Analysen und IR.-Spektren. Schliesslich möchten wir der Firma *Infotronics Corp. AG*, Zug, für eine Sachbeihilfe danken. Die vorliegende Arbeit wurde in dankenswerter Weise durch den *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* unterstützt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. – *Smp.* mit dem Schmelzpunktapparat *Mettler FP-2*. *IR.-Spektren*, wenn nicht anders angegeben als Film; Angaben in cm^{-1} . *NMR.-Spektren*, wenn nicht anders vermerkt, in Tetrachlorkohlenstoff bei 60 oder 100 MHz; chemische Verschiebungen (Bereiche oder Signalzentren) in ppm relativ zu internem Tetramethylsilan = 0; *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *q* = Quartett, *qi* = Quintett und *m* = Multiplett. *Massenspektren* (MS.) an einem *CEC-21-110B*-Gerät bei 70 eV; Angaben der Pike in *m/e* (%). – *Abdampfoperationen* im Rotationsverdampfer (RV.) bei 20–30°/12 Torr. *Destillation* kleiner Substanzmengen erfolgte im Kugelrohr (Luftbad). Die verwendeten *Lösungsmittel* waren frisch destilliert.

Analytische Gas-Chromatogramme (GC.) an *C. Erba*-Geräten, Modell *Fractovap D* und Modell *Fractovap G1* (FID). Verwendete Trennsäulen 4% *XE-60* auf silanisiertem Chromosorb *G* (80–100 mesh, 2 m × 2 mm) und Glaskapillarsäulen (KGC.) nach *Grob* [10], beladen mit *XE-60*, *F-50* bzw. *SF-96*. Länge der Säulen: 25–28 m; Trägergas: Wasserstoff. – *Präparative Gas-Chromatographie* (PGC.) erfolgte an einem *F+M*-Gerät (Modell 770) sowie an einem *C. Erba*-Gerät (Modell *Fractovap G1*) mit Stickstoff/Helium 1:1 bzw. Stickstoff als Trägergase. Trennsäulen: a) 4,80 m × 19 mm (rostfreier Stahl), Beladung: 20% *XE-60* auf Chromosorb *W* (60–80 mesh); b) 25,0 m × 9 mm (Pyrex), Beladung: 20% *XE-60* auf Chromosorb *W* (30–60 mesh); c) 8,0 m × 19 mm (Pyrex), Beladung: 20% *F-50* auf Chromosorb *W* (30–60 mesh); d) 4,6 m × 8 mm (Pyrex), Beladung: 15% *F-50* auf Chromosorb *W* (60–80 mesh). – Die quantitativen Auswertungen der GC. erfolgten mit einem elektrischen Integrator (*C. Erba*) und mit einem elektronischen Integrator der Firma *Infotronics*, Modell *CRS-101*.

Angaben über die *Kinetikexperimente* vgl. Abschnitt 3 (exper. Teil).

1. Herstellung der Propenyl-(but-2'-enyl)-äther (1). – 1.1. *Säurekatalysierte Zersetzung von Propionaldehyd-di(but-2'-enyl)acetal (3)*. – 1.1.1. *Propionaldehyd-di(but-2'-enyl)acetal (3)*. Nach einer allgemeinen Methode (vgl. [20]) wurde But-2-en-ol (bestehend aus ca. 80% des (*E*)- und 20% des (*Z*)-Isomeren; GC.-Evidenz) mit Propionaldehyd in Gegenwart von wasserfreiem Calciumchlorid umgesetzt. Die Ausbeute an **3** betrug im Mittel 70%; Sdp. 94–96°/13 Torr. – IR.: 1640 (>C=C<), 1130, 1092, 1028, 988, (Acetalbanden), 960 ((*E*), —CH=CH—), 700 ((*Z*), —CH=CH—). – NMR.: 5,68 (*m*; je ein H an C(2'), C(2''), C(3') und C(3'')); 4,37 (*t* mit Feinstr., *J*(1,2) = 5 Hz; H an C(1)); 4,18–3,77 (*m*; je 2 H an C(1') und C(1'')); 1,80–1,30 (*m*; 2 H an C(2) sowie je 3 H an C(4') und C(4'')); 0,87 (*t* mit Feinstr., *J*(3,2) = 6,5 Hz; 3 H an C(3)).

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (184,27) Ber. C 71,69 H 10,94% Gef. C 72,15 H 10,73%

1.1.2. *Zersetzung des Propionaldehyd-di(but-2'-enyl)acetals (3)* (vgl. [4]). 124 g (0,67 mol) Acetal **3** wurden mit 0,2 ml 85proz. Phosphorsäure versetzt und bei 180° Ölbadtemperatur über eine 30 cm lange Rektifikationskolonne auf 2 g Kaliumcarbonat destilliert; Sdp. 120–125°. Das Destillat bestand aus But-2-en-ol, dem Gemisch der Propenyläther **1** und *erythro*- und *threo*-Aldehyde **2**. Man versetzte mit der gleichen Volumenmenge Pentan und entfernte den Alkohol durch mehrfaches Ausschütteln mit leicht alkalischem Wasser (ca. 0,2 g Natriumhydroxid auf 250 ml Wasser). Aus 4 Ansätzen erhielt man im Mittel 60% Propenyläther- und Aldehyd-Gemisch, das zu ca. 40%

aus den Äthern **1** und zu ca. 60% aus den Aldehyden **2** bestand. Im Ätheranteil betrug das Verhältnis (Z,E)-**1**: (Z,Z)-**1**: (E,E)-**1**: (E,Z)-**1** = 58:20:15:8 (geordnet nach steigender Retentionszeit an der XE-60 oder F-50 KGC.). Die beiden Aldehyde *erythro*- und *threo*-**2** lagen im Verhältnis 1:1 vor. Durch PGC. an Kolonne a) liess sich das Reaktionsgemisch in den Propenyläther- und Aldehyd-Anteil auftrennen. Das Äthergemisch wurde in Hexan, das Aldehydgemisch in Aceton bei 0° aufgefangen. Die weitere Auftrennung des Propenyläthergemisches erfolgte durch PGC. an Kolonne b). Die aufgetrennten Äther wurden in Pentan bei -20° aufgefangen. Man entfernte das Pentan anschliessend durch Destillation bei 12 Torr. Die reinen Äther **1** wurden bei etwa 100 Torr im Kugelrohr destilliert.

(1Z,2'E)-Propenyl-(but-2'-enyl)-äther ((Z,E)-**1**): GC.-Reinheit: 97,0%; 3% eines Nebenproduktes, nicht identisch mit den übrigen Propenyläthern **1** bzw. *erythro*- und *threo*-**2** (GC.-Evidenz). Rel. GC.-Retentionszeit^{b)}: 1,00; IR.: siehe Fig. 1; NMR.: siehe Tab. 1. – (1Z,2'Z)-Propenyl-(but-2'-enyl)-äther ((Z,Z)-**1**): GC.-Reinheit: 99,8%; die übrigen Propenyläther **1** waren nicht vorhanden. Rel. GC.-Retentionszeit: 1,07; IR.: siehe Fig. 1; NMR.: siehe Tab. 1. – (1E,2'E)-Propenyl-(but-2'-enyl)-äther ((E,E)-**1**): GC.-Reinheit: 98,2%; (Z,E)-**1** war zu 0,6% und (Z,Z)-**1** zu 1,2% enthalten (GC.-Evidenz). Rel. GC.-Retentionszeit: 1,34; IR.: siehe Fig. 1; NMR.: siehe Tab. 1. – (1E,2'Z)-Propenyl-(but-2'-enyl)-äther ((E,Z)-**1**): Der Äther wurde nur in geringen Mengen in unreiner Form erhalten; vgl. Abschnitt 1.3 (exper. Teil). Rel. GC.-Retentionszeit: 1,43.

Auftrennung und Zuordnung von *erythro*- und *threo*-**2** vgl. Abschnitt 2 (exper. Teil).

1.2. Zersetzung von (Z,Z)-Propionaldehyd-di(but-2'-enyl)acetal ((Z,Z)-**3**). –

1.2.1. *Propionaldehyd-dipropargylacetal*. Man verfuhr wie unter 1.1.1. beschrieben und erhielt das Acetal in 70% Ausbeute; Sdp. 77–78°/13 Torr. – IR.: 3280 (C≡C–H), 2125 (–C≡C–), 1117, 1089, 1054, 999 (Acetalbanden). – NMR.: 4,66 (t, J(1,2) = 5,5 Hz; H an C(1)); 4,14 (d, J(1',3') = J(1'',3'') = 2,5 Hz; je 2 H an C(1') und C(1'')); 2,35 (t; H an C(3') und C(3'')); 1,40–1,75 (m; 2 H an C(2)); 0,91 (t mit Feinstr., J(3,2) = 6,5 Hz; 3 H an C(3)).

C₉H₁₂O₂ (152,19) Ber. C 71,02 H 7,95% Gef. C 70,63 H 8,29%

1.2.2. *Propionaldehyd-di(but-2'-inyl)acetal*: 5,2 g (0,23 mol) Natrium wurden in 200 ml flüssigem Ammoniak gelöst, mit katalytischen Mengen Fe(III)-nitrat zum Amid umgesetzt und 10 g (0,066 mol) Dipropargylacetal unter Umrühren zugegeben. Anschliessend wurden 43 g (0,30 mol) Methyljodid in 50 ml Diäthyläther langsam zugetropft. Nach dem Verdampfen des Ammoniaks und Zugabe von Wasser, extrahierte man mit Pentan und Äther. Destillation bei 118–120°/13 Torr lieferte 10,0 g (84%) reines dimethyliertes Acetal. Mit der gleichen Ausbeute wurden in einem weiteren Ansatz 38 g Dipropargylacetal dimethyliert. – IR.: 2224 (–C≡C–), 1140, 1123, 1027, 985 (Acetalbanden). – NMR.: 4,57 (t, J(1,2) = 5,5 Hz; H an C(1)); 4,04 (q, J(1',4') = J(1'',4'') = 2,5 Hz; je 2 H an C(1') und C(1'')); 1,83 (t; je 3 H an C(4') und C(4'')); 1,35–1,80 (m; 2 H an C(2)); 0,90 (t, mit Feinstr., J(3,2) = 6,5 Hz; 3 H an C(3)).

1.2.3. (Z,Z)-*Propionaldehyd-di(but-2'-enyl)acetal* ((Z,Z)-**3**). 27 g (0,13 mol) des Di(but-2'-inyl)-acetals wurden in 400 ml Hexan in Gegenwart von 1,0 g Lindlar-Katalysator und 1,0 g Chinolin bei 20° und einem Druck von 732 Torr hydriert. Die Wasserstoffaufnahme betrug 97% der berechneten Menge. Man entfernte das Chinolin durch Filtration über Kieselsgel und destillierte das Produkt bei 94–96°/13 Torr; Ausbeute 26 g (96%). – IR.: 1652 (>C=C<), 1125, 1090, 1027, 986 (Acetalbanden), 693 ((Z), –CH=CH–). Die Bande bei 960 ((E), –CH=CH–) fehlte. – NMR.: 5,35–5,65 (m; H an C(2'), C(2''), C(3') und C(3'')); 4,37 (t, J(1,2) = 5,5 Hz; H an C(1)); 3,99 (d mit Feinstr., J(1',2') = J(1'',2'') = 4,5 Hz; je 2 H an C(1') und C(1'')); 1,25–1,75 (m; 2 H an C(2) sowie je 3 H an C(4') und C(4'')); 0,89 (t, J(3,2) = 6,5 Hz; 3 H an C(3)).

C₁₁H₂₀O₂ (184,27) Ber. C 71,69 H 10,94% Gef. C 72,00 H 10,79%

1.2.4. *Zersetzung von (Z,Z)-Propionaldehyd-di(but-2'-enyl)acetal* ((Z,Z)-**3**). Man verfuhr nach den unter 1.1.2. angegebenen Bedingungen. Die Zersetzung von 24 g (Z,Z)-**3** lieferte in 60% Ausbeute (nach Entfernung des (Z)-But-2-en-ols) ein Gemisch, das zu 50% aus (Z,Z)-**1** und (E,Z)-**1** (GC.-Verhältnis 88:12) und zu 48% aus *erythro*- und *threo*-**2** (GC.-Verhältnis 9:11) bestand. Die weitere Auftrennung durch PGC. erfolgte wie unter 1.1.2. beschrieben. (Z,Z)-**1** wurde in reiner Form erhalten.

^{b)} Retentionszeitangaben beziehen sich auf die XE-60-KGC.

1.3. Herstellung der Propenyläther 1 durch Propenylierung von But-2-en-ol.

1.3.1. (*E*)-But-2-en-ol: Man erhielt den Alkohol durch Reduktion von (*E*)-Crotonaldehyd (vgl. [21]) mit LiAlH_4 in Äther [22]. - IR.: 965 (*E*), $-\text{CH}=\text{CH}-$). NMR.: 5,7-5,37 (*m*; H an C(2) und C(3)); 4,23 (*s*; OH); 3,92 (*br. s*; 2 H an C(1)); 1,67 (*m*; 3 H an C(4)).

1.3.2. (*Z*)-But-2-en-ol: Man erhielt den Alkohol durch Hydrierung von But-2-en-ol [23] in Gegenwart von Lindlar-Katalysator in Methanol (vgl. [22b]). - IR.: 690 (*br.*; (*Z*), $-\text{CH}=\text{CH}-$). - NMR.: 5,8-5,1 (*m*; H an C(2) und C(3)); 4,62 (*s*; OH); 4,3-3,8 (*m*; 2 H an C(1)); 1,62 (*m*; 3 H an C(4)).

1.3.3. (*1Z,2'E*)- und (*1E,2'E*)-Propenyl-(but-2'-enyl)-äther ((*Z,E*)- und (*E,E*)-1) (vgl. [6]). 60 g (0,83 mol) (*E*)-But-2-en-ol wurden mit 400 g (4,65 mol) (*Z*)/(*E*)-Propenyläthyläther (Sdp. $\sim 45^\circ$; (*Z*)/(*E*) = 1,7:1,0) in Gegenwart von 9,0 g Quecksilber(II)-acetat während 6 Std. unter Rückflussskochen erhitzt⁶). Man versetzte mit ca. 10 g wasserfreiem Kaliumcarbonat und liess über Nacht stehen. Man destillierte den überschüssigen Propenyläthyläther unter Normaldruck ab und nahm den Rückstand in Pentan auf. Nach dem Abfiltrieren der Salze wurde mit 10proz. wässriger Kaliumcarbonatlösung ausgeschüttelt und über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Pentans erhielt man 9,5 g (10%) eines Propenyläthergemisches, das zur Hauptsache aus (*Z,E*)-1 und (*E,E*)-1 im Verhältnis 1,4 : 1 bestand. Es wurde ohne weitere Reinigung durch 2malige PGC. an Kolonne d) aufgetrennt. (*Z,E*)-1: Ausbeute bezogen auf (*E*)-But-2-en-ol 2%; GC.-Reinheit: 99,2% (0,8% (*Z,Z*)-1). (*E,E*)-1: Ausbeute bezogen auf (*E*)-But-2-en-ol 1,5%; GC.-Reinheit: 98,8% (0,93% (*Z,E*)-1 sowie 0,27% (*Z,Z*)-1).

1.3.4. (*1Z,2'Z*)- und (*1E,2'Z*)-Propenyl-(but-2'-enyl)-äther ((*Z,Z*)- und (*E,Z*)-1) (vgl. [6]): 30 g (0,41 mol) (*Z*)-But-2-en-ol wurden mit 200 g (2,3 mol) (*Z*)/(*E*)-Propenyläthyläther in Gegenwart von 6,0 g Quecksilber(II)-acetat, wie unter 1.3.3. beschrieben, umgesetzt. Man erhielt 4,5 g (9,7%) eines Propenyläthergemisches, das zur Hauptsache aus (*Z,Z*)-1 und (*E,Z*)-1 im Verhältnis 1,3:1 bestand. Es wurde ohne weitere Reinigung durch 2malige PGC. an Kolonne d) aufgetrennt. (*Z,Z*)-1: Ausbeute bezogen auf (*Z*)-But-2-en-ol 2,5%; GC.-Reinheit: 98,5% (1,2% (*Z,E*)-1 sowie 0,3% (*E,E*)-1). (*E,Z*)-1: Ausbeute bezogen auf (*Z*)-But-2-en-ol 1,1%; GC.-Reinheit: 98,8% (1,2% (*Z,Z*)-1). - IR.: siehe Fig. 1. - NMR.: siehe Tab. 1.

2. Zuordnung von erythro- und threo-2,3-Dimethyl-pent-4-en-al (erythro- und threo-2). - Das unter 1.1.2. erhaltene Gemisch von erythro- und threo-2 wurde durch PGC. an Kolonne b) aufgetrennt.

erythro-2,3-Dimethyl-pent-4-en-al (erythro-2) zeigt im Vergleich zu threo-2 an XE-60-, F-50-sowie SF-96-Kolonnen die kleinere Retentionszeit. Es wurde in 92proz. Reinheit erhalten (8% threo-2). - IR. (CCl_4): 1740 ($>\text{C}=\text{O}$), 1645 ($>\text{C}=\text{C}<$), 995 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$). - NMR.: 9,40 (*br. s*; H an C(1)); 5,40-5,80 (*m*; H an C(4)); 5,10-4,85 (*m*; 2 H an C(5)); 2,10-2,55 (*m*; H an C(2) und (3)); 1,10 und 1,06 (2 *d*, $J(\text{CH}_3, 2)$ bzw. $J(\text{CH}_3, 3) = 6,5 \text{ Hz}$; 2 CH_3 an C(2) und C(3)).

threo-2,3-Dimethyl-pent-4-en-al (threo-2) zeigt im Vergleich zu erythro-2 die grössere Retentionszeit (vgl. oben). Es wurde in 94proz. Reinheit (6% erythro-2) erhalten. IR.: 1730 ($>\text{C}=\text{O}$), 1645 ($>\text{C}=\text{C}<$), 985, 915 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$). - NMR.: 9,50 (*br. s*; H an C(1)); 5,60-6,00 (*m*; H an C(4)); 4,90-5,15 (*m*; 2 H an C(5)); 2,15-2,75 (*m*; H an C(2) und C(3)); 1,08 (2 überlagerte *d*, *t*-artig; 2 CH_3 an C(2) und C(3)).

2.1. Abbau von erythro- und threo- 2,3-Dimethyl-pent-4-en-al (erythro- und threo-2) zu 2,3-Dimethylbernsteinsäure (4). - 2.1.1. 2,3-Dimethyl-pent-4-ensäure (5).

1,5 g (13,4 mmol) eines 1:1-Gemisches von erythro- und threo-2 wurden bei ca. 50° unter Rühren zu einer Suspension von 2,3 g (10 mmol) Silberoxid in 20 ml 10proz. Natronlauge getropft. Nach 1stdg. Reaktion bei 50° wurde angesäuert und die Säure 5 in Äther aufgenommen. Destillation bei $60^\circ/13 \text{ Torr}$ lieferte 1,0 g (53%) der Säure 5. Die erythro- und threo-Form von 5 konnten gaschromatographisch nicht getrennt werden. - IR. (CCl_4): 2700 (OH, geb.), 1704 ($>\text{C}=\text{O}$), 1640 ($>\text{C}=\text{C}<$), 990 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$). - NMR. (CDCl_3): 11,35 (*s*; OH); 5,35-6,10 (*m*; H an C(4)); 4,80-5,20 (*m*; 2 H an C(5)); 2,00-2,70 (*m*; H an C(2) und C(3)); 0,95-1,25 (*m*; 2 CH_3 an C(2) und C(3)). - MS.: 128 (*M*⁺), 113 (12), 83 (30), 74 (22), 55 (100), 41 (32).

2.1.2. Abbau von erythro-2. 100 mg (0,89 mmol) erythro-2 wurden mit 153 mg (0,66 mmol) Silberoxid in 1,3 ml 10proz. Natronlauge in 60% Ausbeute (80 mg) zur erythro-Säure 5 oxydiert

⁶) Bei (But-1-enyl)-äthyl-äther wird das (*Z*)/(*E*)-Gleichgewichtsgemisch in Gegenwart von Quecksilber(II)-acetat bei 25° nach etwa 7 Std. erreicht [7].

(vgl. 2.1.1.) und anschliessend in 2 ml Essigester mit 1,7 l Ozon/Sauerstoff-Gemisch (9 mg O₃/l) ozonolysiert. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Essigester abdestilliert und der Rückstand mit einem 3:2-Gemisch aus Eisessig und 30proz. H₂O₂ während 3 Std. bei Siedetemperatur oxydiert. Man dampfte im Vakuum bis zur Trockene ein und kristallisierte die entstandene meso-2,3-Dimethylbernsteinsäure (meso-4) aus Wasser um. Ausbeute 70 mg (77%); Smp. 194° (authentische Probe von der Fluka AG, aus Wasser umkristallisiert; Smp. 195°; Mischprobe: Smp. 194°). -- IR. (KBr): 2940, 2610, 1720, 1460, 1420, 1375, 1315, 1285, 1200, 1080, 1053, 975, 940, 853. Die Vergleichssubstanz zeigte ein identisches IR. – Die Methylester der aus dem Abbau erhaltenen Säure und der meso-2,3-Dimethylbernsteinsäure (Veresterung mit Diazomethan in Äthylalkohol) zeigten an einer Emulphor-KGC. unter verschiedenen GC.-Bedingungen gleiche Retentionszeiten.

2.1.3. *Abbau von threo-2*. 340 mg (3,04 mmol) threo-2 oxydierte man mit 535 mg (2,3 mmol) Silberoxid in 4,6 ml 10proz. Natronlauge (vgl. 2.1.1.) und erhielt threo-5 in 60% Ausbeute. Die Säure wurde wie unter 2.1.2. ozonolysiert. Die Umkristallisation aus Chloroform ergab 290 mg (75%) rac-2,3-Dimethylbernsteinsäure; Smp. 114° (authentische Probe von der Fluka AG.; Smp. 121–122; Mischprobe Smp.: 118°). – IR. (KBr): 3370, 2900, 2600, 1710, 1455, 1409, 1338, 1257, 1240, 1155, 1128, 1065, 925, 845. Das IR. war identisch mit dem Spektrum der Vergleichssubstanz. Die Methylester der rac-Säure und der authentischen Probe (Veresterung mit Diazomethan) zeigten an einer Emulphor-KGC. unter verschiedenen GC.-Bedingungen die gleiche Retentionszeit.

3. Kinetik-Versuche. – 3.1. Umlagerung von (1Z,2'E)-, (1Z,2'Z) und (1E,2'E)-Propenyl-(but-2'-enyl)-äther ((Z,E)-, (Z,Z)- und (E,E)-1) in Heptan. – Die Erhitzung der Äther wurden in 5proz. Heptanlösungen bei 142,5° ± 0,1° in vorbehandelten Quarzbombchen (Volumen ca. 2 ml), die nach Evakuierung (ca. 0,05 Torr) abgeschmolzen wurden, im Ölthermostaten durchgeführt. Die Vorbehandlung der Quarzbombchen erfolgte durch Spülen mit 1) Detexlösung, 2) Wasser und 3) Wasserdampf. Man trocknete die Röhrchen im Stickstoffstrom und schliesslich während 8. Std. im Hochvakuum. Zu jedem Zeitpunkt wurden Parallelbestimmungen gemacht. Es wurden von jeweils 3 GC. die Mittelwerte gebildet.

3.1.1. *Umlagerung von (Z,E)-1*. GC.-Reinheit des Äthers: 97,0%. 3,0% Nebenprodukt, das bei der Umlagerung nicht verändert wurde. Die GC.-Werte der Umlagerung sind in Tab. 7 zusammengefasst.

Tabelle 7. *Umlagerung von (Z,E)-1 bei 142,5° (k = (1,51 ± 0,12) · 10⁻⁴ s⁻¹)*

Zeit (min)	(Z,E)-1 (%)	erythro-2 (%)	threo-2 (%)	Nebenprodukt (%)
30	70,8	25,1	0,83	3,3
	70,0	25,9	0,67	3,4
60	51,3	42,7	2,2	3,9
	53,9	41,3	1,3	3,6
120	30,7	62,9	2,5	3,8
	31,5	62,4	2,6	3,5

3.1.2. *Umlagerung von (Z,Z)-1*. GC.-Reinheit des Äthers: 99,8%. Die GC.-Werte der Umlagerung sind in Tab. 8 zusammengefasst.

Tabelle 8. *Umlagerung von (Z,Z)-1 bei 142,5° (k = (0,535 ± 0,050) · 10⁻⁴ s⁻¹)*

Zeit (min)	(Z,Z)-1 (%)	erythro-2 (%)	threo-2 (%)	Nebenprodukt (%)
30	91,5	0,5	8,1	0,5
120	69,0	1,2	28,0	1,8
	69,9	1,0	28,7	0,7
240	46,5	3,2	49,4	1,2
	49,2	2,2	48,6	–

3.1.3. *Umlagerung von (E,E)-1*: GC.-Reinheit des Äthers: 98,2%; 1,2% (Z,Z)-1 und 0,6% (Z,E)-1. Die GC.-Werte der Umlagerung sind in Tab. 9 zusammengefasst.

Tabelle 9. *Umlagerung von (E,E)-1 bei 142,5°* ($k = (4.75 + 1.28) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)

Zeit (min)	(E,E)-1 (%)	erythro-2 (%)	threo-2 (%)	Nebenprodukt (%)
30	46,7	1,8	50,2	1,3
60	23,4	2,8	72,7	1,1
	20,4	3,1	74,8	1,7
90	9,7	4,1	84,9	1,6
	7,7	4,1	87,6	0,6

3.2. Gasphase-Umlagerung der stereoisomeren Propenyl-butenyl-äther (1) - Die für die Bestimmung der Umlagerungsgeschwindigkeiten der Äther 1 in der Gasphase benützte Apparatur ist schematisch in Fig. 2 wiedergegeben. Sie besteht aus einer Reaktionskammer 1 aus Pyrexglas von 170 ml Volumeninhalt. Diese ist mit einem Probeninlass 2 und einem Ausgang, der durch das Ventil 3 (*Hohe*, Diaphragm Seal Valve, Monel, high temperature soldered) verschliessbar ist, versehen. Der Probeninlass 2 enthält ein auswechselbares Silicongummi. Die Verbindung der Pyrexglaskammer 1 mit dem Stahlventil 3 erfolgt durch eine Kovar-Verschmelzung. Von Ventil 3 führt eine Stahlkapillare 4 (lichter Innendurchmesser 2 mm) zum Gaseinlassventil 5 (Modell, *C. Erba*, Milano), das über den Gaseinlass mit einem Gas-Chromatographen, Modell G1 (*C. Erba*, Milano), verbunden ist. Das Gaseinlassventil trägt eine Probenkapillare aus rostfreiem Stahl von 0,5 ml Volumeninhalt. Der Ausgang des Ventils 5 ist (über eine kurze Stahlkapillare) durch das aus rostfreiem Stahl bestehende Ventil 6 (*Nupro*, Stainless Steel Below Valve, 4BK) verschliessbar. An das Ventil 6 sind schliesslich noch die beiden Elektroventile 7 und 8 angeschlossen, die es erlauben, die gesamte Apparatur wahlweise an eine Ölpumpe oder Argonbombe anzuschliessen. Die Reaktionskammer 1, Ventil 3 und Teile der Kapillare 4 befinden sich in einem Siliconöl-Thermostaten 9, dessen Temperatur mit einem Platinwiderstandsthermometer (*Mettler*, Modell P15) gemessen wird. Das restliche System bis zum Gas-Chromatographen einschliesslich Ventil 6 wird mit einem Luftbad 10 (Heizung regelbar über ein Kontaktthermometer) auf etwa derselben Temperatur gehalten, wie sie im Ölthermostaten 9 herrscht. Der Gas-Chromatograph ist mit einer mit SF₆-96 beladenen Glaskapillarkolonne nach *Grob* [10] (Innendurchmesser 0,38 mm, Länge ca. 25 m) ausgerüstet; Trägergas: Wasserstoff. Der Probeninhalt der Stahlkapillare des Probeninlasses wird durch Betätigung des Einlassventils 5 mit dem Trägerstrom auf die kalte Kapillarkolonne gebracht. Etwa 10 s nach der Eingabezeit wird 5 geschlossen und die Ofentemperatur des Gas-Chromatographen auf 60° eingestellt.

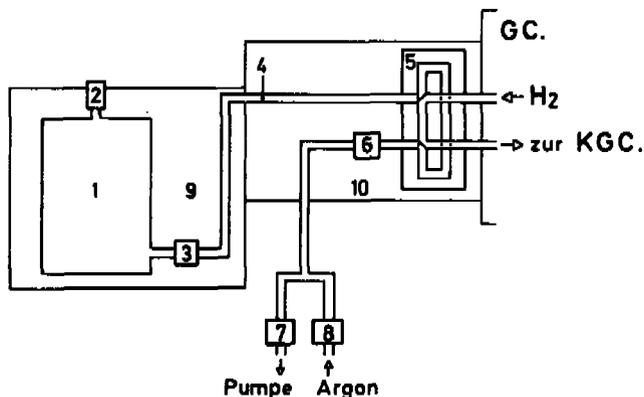


Fig. 2. Schematische Darstellung der verwendeten Apparatur zur Gasphase-Umlagerung der Propenyl-butenyl-äther (1). (Erklärung der Bezifferung und Funktionsweise siehe Text)

Die quantitative Auswertung der GC. erfolgte mit einem elektronischen Integrator der Firma Infotronics, Modell CRS-101. Als interner Standard wurde Toluol verwendet. Die Geschwindigkeitskonstanten der Ätherumlagerungen wurden aus der Abnahme der Äthermenge relativ zum Standard Toluol bestimmt (vgl. Fig. 3). Die Auswertung erfolgte mit einem Tischrechner Modell Wang 600-14 TP. Alle angegebenen Fehlergrenzen beziehen sich auf 5% Irrtumswahrscheinlichkeit (vgl. Tab. 2). Vor Beginn der Arbeiten wurde die Reaktionskammer 1 durch 24stdg. Erhitzen auf 180° mit dem gasförmigen Gemisch von *erythro*- und *threo*-2 konditioniert. Anschliessend wurde die Apparatur konstant unter einer Argonatmosphäre gehalten.

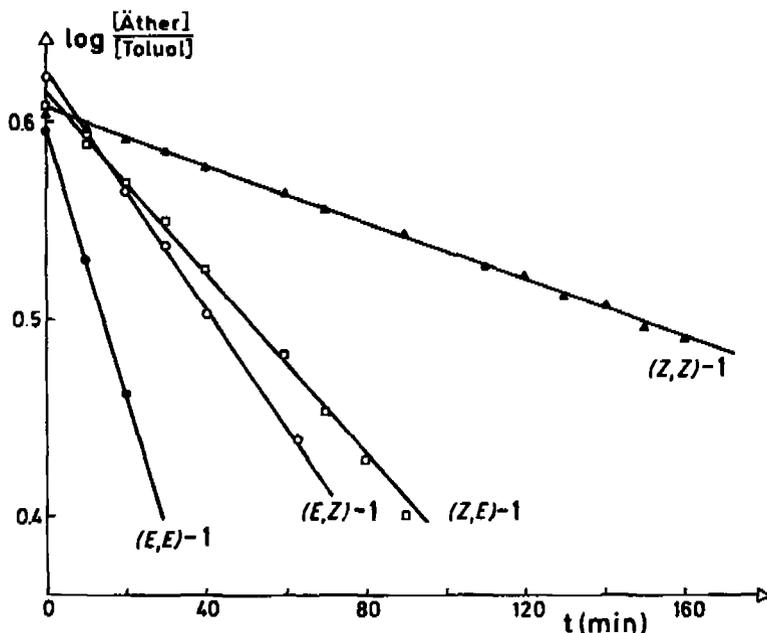


Fig. 3. Graphische Darstellung des Verlaufs der Umlagerung von (Z,E)-, (Z,Z)-, (E,E)- und (E,Z)-1 bei 160,0° in der Gasphase

Für eine einzelne Bestimmung wurde die Apparatur auf die gewünschte Umlagerungstemperatur gebracht und mit der Ölpumpe auf 10^{-3} Torr evakuiert (Ventil 8 geschlossen, alle übrigen geöffnet). Mit einer Gas-Chromatographiespritze wurden dann nach Schliessen des Ventils 3 etwa 20–40 μl der reinen Mischung aus Standard und entsprechendem Propenyläther 1 in die Reaktionskammer 1 injiziert. Dabei stellte sich in der Reaktionskammer ein Druck von etwa 20 bis 35 Torr ein⁷⁾. Nach einer Wartezeit von 5 Min. wurde mit der Probeentnahme begonnen. Dazu wurde das Teilstück von Ventil 3–6 auf 10^{-3} Torr evakuiert. Nach Schliessen von Ventil 6 wurde Ventil 3 ganz kurz geöffnet und geschlossen. Danach wurde Argon in das System 3–6 gelassen und anschliessend sofort Ventil 5 zum Gas-Chromatographen hin geöffnet. – Zur Vorbereitung einer neuen Probeentnahme wurde das System bis zum Ventil 3 3mal evakuiert und mit Argon gespült. Nach Beendigung der Kinetik wurde das gesamte System einschliesslich der Kammer 1 5mal evakuiert und mit Argon bespült.

In Fig. 3 ist die Umlagerung der vier stereoisomeren Propenyläther 1 bei 160° graphisch dargestellt. Im Falle der Umlagerung von (Z,E)-1 im Bereich von 155,0–165,0° wurde gezeigt, dass die spezifischen Umlagerungsgeschwindigkeiten von (Z,E)-1 bei Vergrösserung der Innenoberfläche der Reaktionskammer 1 um das 6fache durch Zugabe von etwa 2000 Pyrexkügelchen (Oberfläche $\sim 50 \text{ mm}^2$) nicht beeinflusst wurde. Wie Fig. 4 wiedergibt, erhält man für die Umlagerung von (Z,E)-1 bei 155,0°, 160,0° und 165,0° mit und ohne Vergrösserung der Innenoberfläche parallele Geraden, wenn man $\log [\text{Äther}]/[\text{Toluol}]$ gegen die Zeit aufträgt.

⁷⁾ Bei 10 Probeentnahmen betrug der Druckabfall in der Reaktionskammer 5–7 Torr.

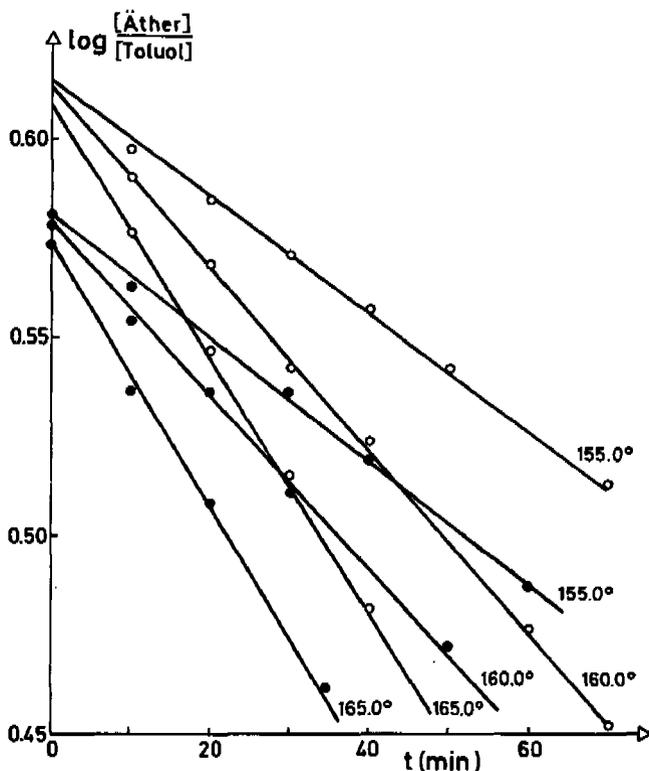


Fig. 4. Graphische Darstellung des Verlaufs der Gasphase-Umlagerung von (Z,E)-1 bei 155,0–165,0° ohne (○) und mit 6-facher Vergrößerung (●) der Innenoberfläche der Reaktionskammer

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. Vittorelli, T. Winkler, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* 51, 1457 (1968).
- [2] H.-J. Hansen & H. Schmid, *Chemistry in Britain* 5, 111 (1969); *idem*, *Chimia* 24, 89 (1970).
- [3] H.-J. Hansen & H. Schmid, *Tetrahedron* 30, 1959 (1974).
- [4] K. C. Brannock, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 3379 (1959).
- [5] E. R. H. Jones, J. D. Loder & M. C. Whiting, *Proc. chem. Soc.* 1960, 180; R. F. Webb, A. J. Duke & J. A. Parsons, *J. chem. Soc.* 1961, 4092; D. K. Black & S. R. Landor, *ibid.* 1965, 6784; M. B. Evans & D. Williamson, *Chemistry & Ind.* 1970, 1171.
- [6] W. H. Watanabe & L. E. Conlon, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 2828 (1957).
- [7] T. Okuyama, T. Fueno & J. Furukawa, *Tetrahedron* 25, 5409 (1969).
- [8] L. M. Jackman & S. Sternhell, 'Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry', Pergamon Press, London 1969, S. 302.
- [9] N. B. Colthup, L. H. Daly & S. E. Wiberley, 'Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy', Academic Press, New York 1964, S. 213.
- [10] K. Grob, *Helv.* 48, 1362 (1965); 51, 718 (1968).
- [11] H. M. Frey & D. C. Montague, *Trans. Faraday Soc.* 64, 2369 (1968).
- [12] M. J. Goldstein & M. S. Benzon, *J. Amer. chem. Soc.* 94, 7147 (1972).
- [13] Gy. Fráter, A. Habich, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* 52, 335 (1969); H.-J. Hansen, Dissertation, Universität Zürich 1968; M. Simonetta & G. Favini, *Tetrahedron Letters* 1966, 4837; M. Simonetta, G. Favini, C. Mariani & P. Gramaccioni, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 1280 (1968); Ch. L. Perrin & D. J. Faulkner, *Tetrahedron Letters* 1969, 2783; D. J. Faulkner & M. R. Petersen, *ibid.* 1969, 3243; D. J. Faulkner, *Synthesis* 1971, 175.

- [14] R. B. Woodward & R. Hoffmann, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 4389 (1965); K. Fukui & H. Fujimoto, *Tetrahedron Letters* **1966**, 251; A. Brown, M. J. S. Dewar & W. Schoeller, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 5516 (1970); M. J. S. Dewar & D. H. Lo, *ibid.* **93**, 7201 (1971); vgl. auch: M. J. S. Dewar, S. Kirschner & H. W. Kollmar, *ibid.* **96**, 5240 (1974); M. J. S. Dewar, S. Kirschner, H. W. Kollmar & L. E. Wade, *ibid.* **96**, 5242 (1974); R. Hoffmann & W. D. Stohrer, *ibid.* **93**, 6941 (1971).
- [15] S. W. Benson, 'Thermochemical Kinetics', J. Wiley & Sons, New York 1968; S. W. Benson, F. R. Cruickshank, D. M. Golden, G. R. Haugen, H. E. O'Neal, A. S. Rodgers, R. Shaw & R. Walsh, *Chem. Rev.* **69**, 279 (1969).
- [16] P. Salomaa & P. Nissi, *Acta chem. scand.* **21**, 1386 (1967).
- [17] E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal & G. A. Morrison, 'Conformational Analysis', Interscience Publ., New York 1965.
- [18] E. L. Eliel & C. Knoeber, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 3444 (1968); vgl. auch: C. Romers, C. Altona, H. R. Buys & E. Havinga, *Topics in Stereochemistry* **4**, 39 (1969).
- [19] W. Sucrow & W. Richter, *Chem. Ber.* **104**, 3679 (1971); W. Sucrow, W. Richter & S. Slopianke, *ibid.* **104**, 3689 (1971).
- [20] D. K. Black & S. R. Landor, *J. chem. Soc.* **1965**, 5225.
- [21] D. E. McGreev & B. D. Page, *Canad. J. Chemistry* **47**, 866 (1969).
- [22] a) R. F. Nystrom & W. G. Brown, *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 1197 (1947); b) L. F. Hatch & S. S. Nesbitt, *ibid.* **72**, 727 (1950).
- [23] P. J. Ashworth, G. H. Mansfield & M. C. Whiting, *Org. Synth.*, Coll. Vol. IV, 128 (1963).

142. «N_α/N_β-Isomerie» bei äquatorial koordinierten 1:2-Co(III)-Komplexen aus 2-Hydroxy-6-methylphenyl-1,1'-azonaphtholen-(2')

von Eginhard Steiner und Guido Schetty

Zentrale Forschungslaboratorien der Ciba-Geigy AG, 4000-Basel

(6. V. 75)

Zusammenfassung. An *o, o'*-Dihydroxyphenylazomethin- und -azofarbstoffen, welche im Phenylrest eine zur Azomethin- bzw. Azogruppe *o*-ständige Methylgruppe besitzen, wurden die Unterschiede der CH₃-Protonensignale im ¹H-NMR.-Spektrum beim Übergang der Liganden zu den 1:2-Co(III)-Komplexen untersucht. Die beobachteten Regelmässigkeiten unterstützen und ergänzen die in [1] gemachten Feststellungen.

Ausserdem wird durch die Einführung der CH₃-Gruppe in die genannte Stellung bei «Phenylazo-2-naphthol-Komplexen» eine «N_α/N_β-Isomerie» induziert, die bei Abwesenheit dieser CH₃-Gruppe nicht auftritt.

Dieses Ergebnis ist ein Hinweis dafür, dass grundsätzlich jedem *o, o'*-Dihydroxyazofarbstoff diese Isomeriefähigkeit inhärent ist.

Die Änderung der chemischen Verschiebung im ¹H-NMR.-Spektrum der Methylprotonensignale durch Komplexierung von Diarylazomethin- und Diarylazofarbstoffen zu 1:2-Co(III)-Komplexen ermöglicht bei letzteren die Bestimmung des koordinierten Stickstoffatoms [1]. Untersucht wurden indessen nur die chemischen Verschiebungen der Methylprotonen in den Stellungen 4, 5 und 6 in **1** (bzw. in dessen 1:2-Co(III)-Komplexen), wobei beim Übergang von den Liganden zu den Komplexen eine zunehmende Verschiebung nach höherem Feld festgestellt wurde.